https://jmme.um.ac.ir/   DOI: 10.22067/jmme.2022.74924.1038

سنتز اکسید های منگنز به روش احتراق در محلول *

مقاله پژوهشی

مهسا محمدی مقدم[۱]   مصطفی میرجلیلی[۲]   جلیل وحدتی خاکی[۳]   سحر ملازاده[۴]

چکیده *در طول ساليان متمادی، اکسیدهای منگنز (MnO_2,Mn_2O_3,Mn_3O_4,MnO) به‌طور قابل‌توجهی، علاقه‌ی محققان زیادی را به خاطر خواص فیزیکی-شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که دارند، جذب کرده‌اند. در میان اکسیدهای منگنز، دی‌اکسید منگنز در چندین حالت بلوری مختلف (α, β, γ, δ, λ) وجود دارد که ساختار بلوری به مقدار زیادی، خواص MnO_2 شامل خواص مغناطیسی، شناسایی‌های الکتروشیمیایی، جذب مولکولی را تعیین می‌کند. تاکنون، روش‌های متفاوتی جهت سنتز این مواد استفاده‌شده است. در تحقیق حاضر، روش تک‌مرحله‌ای سنتز احتراقی در محلول به‌منظور سنتز اکسید های مختلف منگنز و به ویژه MnO_2 پیشنهاد شده است. هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر نوع سوخت، نسبت بین ظرفیت عناصر احیا کننده و ظرفیت عناصر اکسید کننده (φ)، دمای آدیاباتیک و مقدار افزودنی‌ها بر پایداری ساختار اکسیدهای منگنز، است. در این تحقیق، تاثیر تغییر متغیرهای روش سنتز احتراقی در محلول بر سنتز نانو ذرات تک فاز MnO_2 نیز مورد بررسی قرار گرفت. سپس آنالیز پراش پرتوایکس (XRD) و آنالیز ریزساختاری FE-SEM از ذرات سنتز شده، گرفته شدند. تحقیقات انجام‌شده بیانگر این است که شرایط بهینه برای سنتز، استفاده از سوخت اوره و در شرایط ۰/۲۵ و ۰/۱۵ = φ است. همچنین، تأثیر عملیات حرارتی و افزودنی بر بلورینگی ذرات سنتز شده در شرایط مختلف، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاکی از آن بودند که عملیات حرارتی منجر به افزایش بلورینگی نمونه‌ها می‌شود و استفاده از نمک ها در مقادیر کم (۰/۰۱ و ۰/۰۵ گرم)، بر پایداری اکسید های منگنز موثر بودند. نتایج تحقیق حاضر نشان دادند که سنتز اکسید های مختلف منگنز با چالش‌هایی روبرو است، که در تحقیق حاضر به‌صورت تک‌مرحله‌ای و با کمک سنتز احتراقی در محلول، با موفقیت انجام شد.*

واژه های کلیدی اکسید های منگنز، سنتز احتراقی در محلول، اوره، گلایسین، عملیات حرارتی

مقدمه

نانو مواد با ابعاد کمتر از 100 nm، با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، بیش از ۲۰ سال موردتوجه بوده‌اند. این مواد، در شاخه‌های مختلف صنعت ازجمله میکروتکنولوژی، بیوتکنولوژی، پوشش‌های سطحی برای وسایل الکترونیکی و همچنین دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی مانند سلول‌های سوختی، کاربرد دارند. به‌عنوان‌مثال، ازآنجاکه نانو مواد نسبت به مواد مشابه خود، توانایی تف جوشی بالاتری دارند، افزودن آن‌ها به ترکیبات سرامیکی دانه‌درشت، به‌منظور تقویت ویژگی‌های پیوند سرامیک، یک روش رایج است. همچنین، نانو مواد با خاصیت کاتالیستی، دارای اکتیویته ی بالایی هستند [1-4].

در طول ساليان متمادی، اکسید های منگنز (MnO_2,Mn_2O_3,Mn_3O_4,MnO) بطور قابل توجهی، توجه محققان زیادی را به سبب خواص فیزیکی-شیمیایی و کاربرد های بالقوه، به خود جذب کرده‌اند. در میان اکسید های منگنز، دی اکسید منگنز (MnO_2) به دلیل دارا بودن ساختار های بلوری مختلف (α, β, γ, δ, λ ε)، مورفولوژی قابل کنترل و ساختار های غنی از اکسیژن، کاربرد های بالقوه ای در زمینه‌ی کاتالیست ها بخصوص در زمینه‌ی محیط زیست شامل اکسیداسیون رنگ ها در آب و حذف فلزات سنگین دارد [5-8].

در میان ساختارهای بلوری مختلف MnO_2، α-MnO_2 با ساختار تونلی یک بعدی، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. فرمول کلی α-MnO_2 بصورت $A_{2-x}Mn_{8-y}X_{16}$ (A، شامل یون هایی مانند Li^+، K^+، NH_4^+ یا Na^+، بوده و X، نشان دهنده‌ی O_2^- یا OH^- می‌باشد) است، که کاتیون های بزرگ در داخل تونل ها قرار گرفته و توسط ۸ اتم اکسیژن احاطه شده اند. در این میان، نوع کریپتومیلین α-MnO2 با فرمول Mn_8O_{16} به عنوان یک ماده‌ی

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۱۱/٤ و تاریخ پذیرش آن ۱٤۰۱/۳/۱٦ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد.
(۲) نویسنده مسئول: استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد.
(۳) استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد.
(٤) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد.
Email: mirjalili@um.ac.ir

کاتدی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. نانو مواد α-MnO_2 حاوی یون K^+ در زمینه های کاتالیستی، جذب–جدایش و تبادل یونی بسیار مورد توجه می‌باشد [9,10].

تاکنون، به جهت سنتز ساختار $K_xMn_8O_{16}$ روش های متفاوتی از جمله هیدروترمال، سل–ژل، روش رطوبتی و روش آسیا کاری پیشنهاد شده اند، که از میان این روش ها، روش هیدروترمال بیشترین استفاده را داشته است. همچنین، در تحقیقی روش های سل–ژل و حل کردن اسیدی، به‌منظور سنتز $K_{1.2}Mn_8O_{16}$ و $K_{1.3}Mn_8O_{16}$ برای کاربرد های الکترو کاتالیستی استفاده شده اند [10]. در تحقیق دیگری، نوع کریپتومیلین ساختار تونلی اکسید منگنز ($K_xMn_8O_{16}$) با مقادیر مختلف K توسط روش هیدروترمال، سنتز شدند [14]. روش های سنتز نام برده شده، معایبی از جمله زمان طولانی واکنش، دمای بالا، تجهیزات گران قیمت که منجر به افزایش هزینه های تولید می‌شوند، را دارند. بنابراین، در تحقیق حاضر با تمرکز بر روش سنتز تک مرحله ای، تلاش بر کاهش هزینه های تولید شد. سنتز احتراقی در محلول، شامل یک واکنش به‌شدت گرمازای خودپیش‌رونده در محلول‌هایی از نیترات‌های فلز و سوخت‌های متفاوت می باشد. این روش سنتز با داشتن مزایایی همچون توانایی رسیدن به دمای بالا، احتراق در مدت زمان کوتاه و طولانی نبودن زمان واکنش، توجه بسیاری از محققان را به منظور سنتز ساختارهایی با ویژگی های مختلف جلب کرده است [10-14].

در این تحقیق، اکسید های مختلف منگنز بصورت ترکیبی با کمک روش سنتز احتراقی در محلول، سنتز شدند. در میان اکسید های مختلف منگنز، MnO_2 بر خلاف سایر اکسید ها (MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3)، در دماهای پایین پایدار است، که این قضیه سنتز این اکسید را با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول، که یک روش دما بالا است، چالش برانگیز می‌کند. بنابراین، در این روش پارامتر های متفاوتی مانند دمای آدیاباتیک، مقدار ماده‌ی پایدار کننده، نوع سوخت مورد استفاده و مقدار φ که بصورت نسبت بین ظرفیت عوامل احیایی و ظرفیت عوامل اکسیدی تعریف می‌شود، به منظور رسیدن به ترکیبات مورد نظر، کنترل شدند. علاوه بر این، تاثیر کاتیون های پایدار کننده، شامل K^+ و Na^+ از طریق روش سنتز احتراقی در محلول، بررسی شد.

روش تحقیق

مواد مورد استفاده و نحوه‌ی انجام سنتز. در این تحقیق به منظور تولید اکسید های منگنز، از نیترات منگنز ٤ آبه ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$ > 99%, Merck)، به عنوان اکسید کننده در فرآیند سنتز استفاده گردید. همچنین جهت بررسی تاثیر نوع سوخت بر تبلور فاز های مورد نظر، از سوخت های مختلف گلایسین ($C_2H_5NO_2$ > 99%, SAMCHUN) و اوره (CH_4N_2O > 99%, Neutron) استفاده شد. بررسی تاثیر حضور رقیق کننده ها بر تولید ساختار فاز آمورف α - MnO_2، با NaCl و KCl انجام شد. بر اساس واکنش های موازنه شده‌ی ذکر شده در جدول (۱)، مقادیر مطلوب از هر پیش ماده (نیترات و سوخت) در کمینه میزان آب دیونیزه (۷ میلی لیتر) حل شده و مخلوط مذکور توسط استیرر هم زده شد، تا محلولی یکنواخت بدست آید. به منظور انجام فرآیند سنتز، محلول نهایی روی هات پلیت با دمای ۳۰۰ °C قرار گرفت. به منظور بررسی تاثیر نوع سوخت، نوع و مقدار رقیق کننده و نسبت سوخت به اکسید کننده (φ) بر تبلوراکسید های مختلف منگنز، در سیستم های پیش رو، فرآیند سنتز در شرایط مختلف انجام شد. شرایط سیستم ها بترتیب در جداول (۱ و ۲) نوشته شده اند.

سیستم های مورد استفاده در تحقیق حاضر:

ابتدا به منظور بررسی تاثیر نوع سوخت بر تبلور اکسید های مختلف منگنز، از سوخت های اوره و گلایسین در نسبت استوکیومتری واکنش (φ =۱) استفاده شد.

با توجه به نتایج واکنش ها در حالت تئوری، سنتز MnO_2 در شرایط استوکیومتری با موفقیت انجام نشد؛ لذا به بررسی تاثیر پارامتر φ پرداخته شد. در این حالت، سنتز در مقادیر۲ و ۱، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۵ = φ برای سوخت گلایسین و برای اوره در مقادیر ۲ و ۱، ۰/۸، ۰/٦، ۰/٤، ۰/۲۵، ۰/۱۵ = φ انجام شد. در نهایت، برای برخی از نمونه های سنتز شده تحت شرایط مختلف، عملیات حرارتی انجام شد.

با توجه به عدم موفقیت سنتز فاز خالص α–MnO_2 در سیستم های پیشین و با در نظرگیری اثر رقیق کنندگی نمک ها، تصمیم گرفته شد تا نمک های کلرید سدیم و کلرید پتاسیم در شرایط مختلف به سیستم واکنش افزوده شوند. علاوه بر این، برخی از نمونه های سنتز شده، در شرایط مختلف تحت عملیات حرارتی نیز قرار گرفتند.

جدول ۱ شرایط واکنش های انجام شده در سیستم های مختلف

سیستم	کد نمونه	واکنش شیمیایی	φ
1	G-1	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.889\ C_2H_5NO_2 = MnO_2 + 1.778\ CO_2(g) + 6.222\ H_2O(g) + 1.444\ N_2(g)$	1
	U-1	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 1.333\ CH_4N_2O = MnO_2 + 1.333\ CO_2(g) + 6.667\ H_2O(g) + 2.333\ N_2(g)$	1
2	U-0.15	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.200\ CH_4N_2O = 0.150\ MnO_2 + 0.200\ CO_2(g) + 0.350\ N_2(g) + H_2O(g) + 0.850\ Mn(NO_3)_2.4H_2O$	0.15
	U-0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O$	0.25
	U-0.4	$Mn\ (NO_3)_2.4H_2O + 0.5332\ CH_4N_2O = 0.4\ MnO_2 + 0.5332\ CO_2(g) + 2.6664\ H_2O(g) + 0.9332\ N_2(g) + 0.6\ Mn\ (NO_3)_2.4H_2O$	0.4
	U-0.5	$Mn\ (NO_3)_2.4H_2O + 0.6\ CH_4N_2O = 0.5\ MnO_2 + 0.6\ CO_2(g) + 3.3\ H_2O(g) + 1.1\ N_2(g) + 0.5\ Mn\ (NO_3)_2.4H_2O$	0.5
	U-0.6	$Mn\ (NO_3)_2.4H_2O + 0.7998\ CH_4N_2O = 0.6\ MnO_2 + 0.7998\ CO_2(g) + 3.9996\ H_2O(g) + 1.3998\ N_2(g) + 0.4\ Mn\ (NO_3)_2.4H_2O$	0.6
	U-0.8	$Mn\ (NO_3)_2.4H_2O + 1.0664\ CH_4N_2O = 0.8\ MnO_2 + 1.0664\ CO_2(g) + 5.3328\ H_2O(g) + 1.8664\ N_2(g) + 0.2\ Mn\ (NO_3)_2.4H_2O$	0.8
	U-2	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 2.667\ CH_4N_2O = MnO_2 + 1.333\ CO_2(g) + 6.667\ H_2O(g) + 2.333\ N_2(g) + 1.333\ CH_4N_2O$	2
	G-0.15	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.133\ C_2H_5NO_2 = 0.150\ MnO_2 + 0.266\ CO_2(g) + 0.934\ H_2O(g) + 0.216\ N_2(g) + 0.850\ Mn(NO_3)_2.4H_2O$	0.15
	G-0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.222\ C_2H_5NO_2 = 0.250\ MnO_2 + 0.444\ CO_2(g) + 1.555\ H_2O(g) + 0.361\ N_2(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O$	0.25
	G-2	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 1.778\ C_2H_5NO_2 = MnO_2 + 1.778\ CO_2(g) + 6.222\ H_2O(g) + 1.444\ N_2(g) + 0.889\ C_2H_5NO_2$	2
3	U-0.15-KCl-0.174	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.174\ KCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.174\ KCl$	0.15
	U-0.15-KCl-0.034	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.034\ KCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.034\ KCl$	0.15
	U-0.25-KCl-0.006	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.006\ KCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.006\ KCl$	0.25
	U-0.25-KCl-0.0295	$Mn\ (NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.030\ KCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.030\ KCl$	0.25

0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.059\ KCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.059\ KCl$	U-0.25-KCl-0.058	
0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.295\ KCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.295\ KCl$	U-0.25-KCl-0.295	
	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.22\ NaCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.22\ NaCl$	U-0.15-NaCl-0.22	
0.15	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.04\ NaCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.04\ NaCl$	U-0.15-NaCl-0.04	
0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.37\ NaCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.37\ NaCl$	U-0.25-NaCl-0.37	
0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.07\ NaCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.07\ NaCl$	U-0.25-NaCl-0.07	
0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.04\ NaCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.04\ NaCl$	U-0.25-NaCl-0.04	
0.25	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.333\ CH_4N_2O + 0.007\ NaCl = 0.250\ MnO_2 + 0.333\ CO_2(g) + 0.583\ N_2(g) + 1.667\ H_2O(g) + 0.750\ Mn(NO_3)_2.4H_2O + 0.007\ NaCl$	U-0.25-NaCl-0.007	
1	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 1.333\ CH_4N_2O + 4.40\ NaCl = MnO_2 + 1.333\ CO_2(g) + 6.667\ H_2O(g) + 2.333\ N_2(g) + 4.40\ NaCl$	U-1-NaCl-4.40	3
1	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 1.333\ CH_4N_2O + 5.56\ NaCl = MnO_2 + 1.333\ CO_2(g) + 6.667\ H_2O(g) + 2.333\ N_2(g) + 5.56\ NaCl$	U-1-NaCl-5.56	
1	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 1.333\ CH_4N_2O + 5.95\ NaCl = MnO_2 + 1.333\ CO_2(g) + 6.667\ H_2O(g) + 2.333\ N_2(g) + 5.95\ NaCl$	U-1-NaCl-5.95	
1	$Mn(NO_3)_2.4H_2O + 1.333\ CH_4N_2O + 6.69\ NaCl = MnO_2 + 1.333\ CO_2(g) + 6.667\ H_2O(g) + 2.333\ N_2(g) + 6.69\ NaCl$	U-1-NaCl-6.69	

جدول ۲ شرایط عملیات حرارتی نمونه های سنتز شده در سیستم های دوم و سوم

زمان عملیات حرارتی	دمای عملیات حرارتی	کد نمونه	سیستم
۲۴ ساعت	۵۰۰ °C	G-0.25-Ht-500-24	2
		U-0.25-Ht-500-24	
		U-0.15-Ht-500-24	
۴۸ ساعت	۵۰ °C	U-0.15-Ht-50-48	
	۱۰۰ °C	U-0.15-Ht-100-48	
	۱۵۰ °C	U-0.15-Ht-150-48	
	۲۵۰ °C	U-0.15-Ht-250-48	

	U-0.15-Ht-350-48	۳۵۰ ° C	
	U-0.25-Ht-380-48	۳۸۰ ° C	
3	U-KCl-0.174-Ht-150-2	۱۵۰ ° C	۲ ساعت
	U-KCl-0.058-Ht-150-48		٤٨ ساعت
	U-KCl- 0.029-Ht-380-48	۳۸۰ ° C	
	U-KCl- 0.006-Ht-380-48		
	U-NaCl- 0.007-Ht-380-48		

مشخصه یابی نمونه های سنتز شده. در این پژوهش، برای محاسبه‌ی دمای آدیاباتیک (Tad) واکنش های سنتز، در حضور سوخت های مختلف و همچنین در نسبت های سوخت به اکسیدکننده متفاوت، از نرم افزار HSC chemistry 6.0 استفاده گردید. ذکر این نکته حائز اهمیت است، که به‌علت موجود نبودن اطلاعات ترکیب $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ در بانک داده های نرم افزار، در محاسبات انجام شده جهت بدست آوردن دمای آدیاباتیک، ترکیب $Mn(NO_3)_2.6H_2O$ نوشته شد که مقادیر بدست آمده با این ترکیب، به‌علت بیشتر بودن تعداد مولکول های آبی که دارد، کمتر هستند. علاوه بر این، میزان نیترات یا سوخت باقیمانده در واکنش های مربوط به سنتز در شرایط ۱/۱٦ □ φ یا ۱/۱٦ □ φ که به علت تغییر در نسبت سوخت به اکسیدکننده به وجود می آیند، از روش های سینتیکی و با استفاده از این نرم افزار HSC chemistry 6.0 تخمین زده شد.

به منظور مشخصه یابی ترکیب شیمیایی، تعیین تشکیل اکسید های منگنز در نمونه های سنتزشده و همچنین بررسی تاثیر نوع و مقدار سوخت، مقدار نمک و شرایط عملیات حرارتی بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی، از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. این آزمون توسط دستگاه Explorer GNR با طیف Kα مس ۱/٥٤١٨٧٤= λ از زاویه‌ی°۱۵ تا °۸۰ بر روی نمونه های سنتزشده انجام گرفت.

به منظور مطالعه‌ی تأثیر دما، تغییرات نسبت سوخت به اکسیدکننده و افزودنی ها بر ریزساختار و مورفولوژی ذرات سنتزشده، پودرهای سنتزشده و همچنین پودرهای عملیات حرارتی شده در کوره، توسط دستگاه TESCAN BRNO-Mira3 LMU تحت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) قرار گرفتند.

نتایج و بحث

بررسی جنبه های ترمودینامیکی

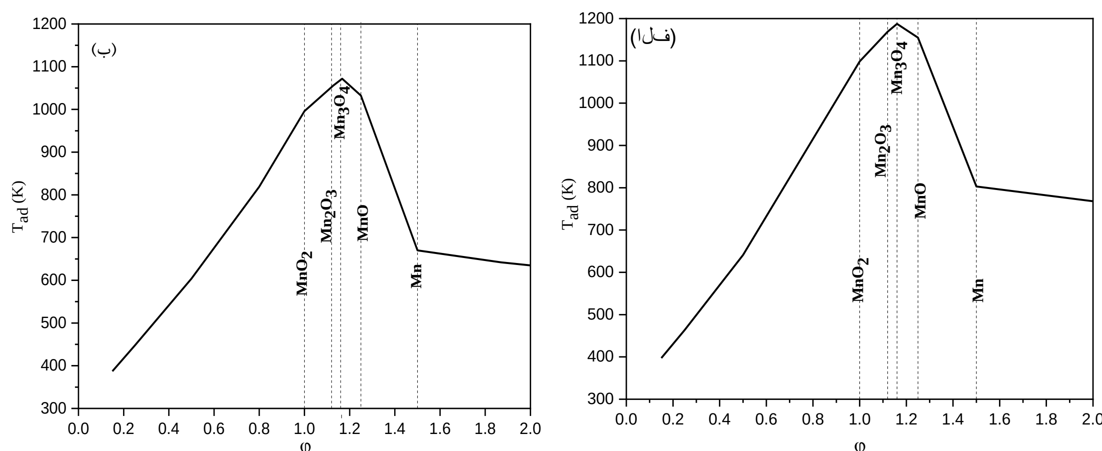
محاسبه دمای آدیاباتیک. بررسی جنبه های ترمودینامیکی روش سنتز احتراقی در محلول، اطلاعات مفیدی نظیر پیشروی یا عدم پیشروی سنتز از نظر ترمودینامیکی را در اختیار پژوهشگر قرار می‌دهد. این اطلاعات سیستم بهینه برای سنتز محصول مورد نظر را با تعیین پارامتر های اصلی مانند نوع سوخت، نسبت سوخت به اکسید کننده و.. معرفی می‌کند. یکی از پارامتر های مهم، دمای آدیاباتیک (T_{ad}) ناشی از فرآیند احتراق است که بصورت تئوری محاسبه می‌شود. دمای آدیاباتیک بیانگر بیشینه‌ی دمای حاصل از فرآیند احتراق در سیستمی بی در رو است، با فرض اینکه در فرآیند احتراق هیچ بخشی از گرما در محیط آزاد نشده و دمای احتراق به بیشترین مقدار خود برسد، محاسبه می‌شود. دمای آدیاباتیک را با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$-\Delta H^0_f = \int_{T0}^{T_{ad}} \sum C_{P(products)} dT \qquad (۱)$$

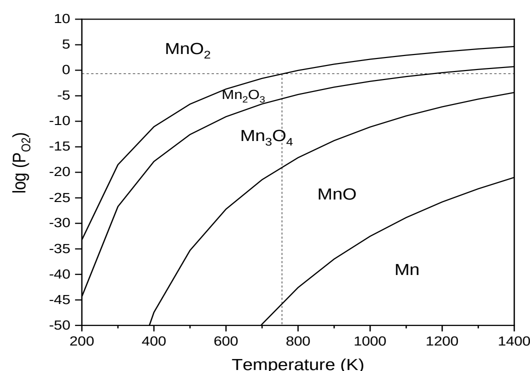
که در رابطه‌ی (۱)، C_p ظرفیت گرمایی ویژه‌ی محصولات، ΔH^0_f آنتالپی استاندارد واکنش، T_{ad} دمای آدیاباتیک و T_0 دمای اولیه است.

شکل (۱)، تغییرات دماهای آدیاباتیک محاسبه شده بر حسب مقدار φ هنگام سنتز با دو سوخت اوره و گلایسین را، به ترتیب نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، فضای بین دو خط نشان دهنده‌ی پایداری مخلوطی از اکسیدهای ذکر شده روی خطوط است. با توجه به هر دو نمودار می‌توان به این نکته دست یافت که از بیشترین مقدار دمای آدیاباتیک که مربوط به فاز اکسیدی Mn_3O_4 می‌باشد (۱/۱۶=)، با افزایش یا کاهش مقدار φ دمای آدیاباتیک کاهش می‌یابد. در واقع در شرایط ۱/۱۶ φ یا ۱/۱۶ > < φ، سوخت اضافی یا نیترات اضافی به‌عنوان رقیق کننده عمل نموده و سبب کاهش دمای آدیاباتیک می‌شود [15]. علاوه بر این، باید به این نکته توجه شود که دماهای آدیاباتیک بدست آمده در حین فرآیند سنتز از مقادیر بدست آمده در شرایط تئوری، بسیار کمتر هستند که علت آن میزان زیاد گرمای از دست رفته حین سنتز است که توسط خروج مقادیر زیاد گاز و انتقال گرمای بوجود آمده در حین واکنش به محیط بیرون، ایجاد می‌شود. ذکر این نکته حائز اهمیت است که به دلیل عدم دسترسی به داده های مربوط به $Mn(NO_3)2.4H_2O$، که پیش ماده‌ی مورد استفاده در سنتز های انجام شده است، از داده های مربوط به $Mn(NO_3)_2.6H_2O$ جهت محاسبه‌ی دمای آدیاباتیک استفاده شد.

بررسی نمودار لگاریتم فشار جزئی اکسیژن بر حسب دما. در شکل (۲)، نواحی فشار اکسیژن تعادلی برای تشکیل اکسید های مختلف منگنز نشان داده شده است. با توجه به نمودار، مشاهده می‌شود که در شرایط فشار اکسیژن محیط (PO_2 = 0.21 atm)، MnO_2، تا دمای ۷۵۵ K پایدار است. در حالیکه دمای مربوط به نواحی پایداری Mn_2O_3 و Mn_3O_4 به‌ترتیب بین ۷۵۵–۱۱۷۲ K و ۱۱۷۲–۱۸۵۳ K است. بنابراین انجام سنتز هایی که منجر به ایجاد مقادیر بالایی از دمای آدیاباتیک می‌شوند، ممکن است برای ایجاد شرایط پایدار جهت تشکیل MnO2 مناسب نباشند. لذا، با کنترل عواملی مانند استفاده از رقیق کننده، تغییر نوع سوخت و تغییر مقدار φ، به منظور ایجاد شرایط مناسب برای پایداری MnO2 تلاش هایی انجام گرفت.



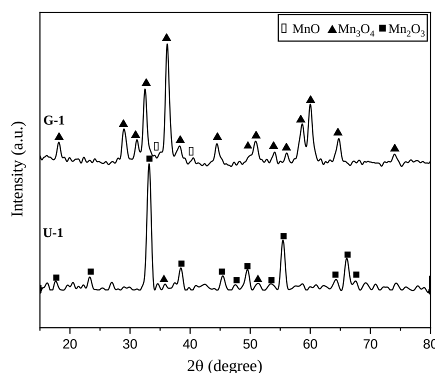
شکل ۱ تغییرات دمای آدیاباتیک بر حسب φ برای سوخت های (الف) گلایسین، (ب) اوره



شکل ۲ نواحی پایداری MnO_2، Mn_2O_3، Mn_3O_4، MnO و Mn بر حسب فشار اکسیژن و دما

تحلیل آنالیزهای پراش پرتو ایکس

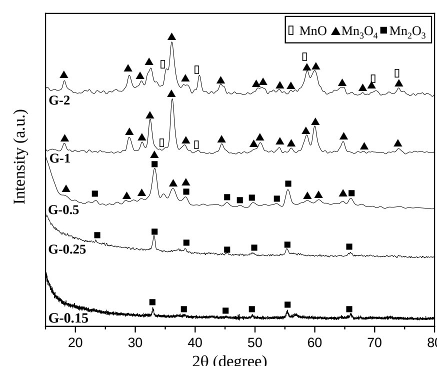
پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در سیستم اول. در ابتدا، از دو سوخت (اوره و گلایسین) و در شرایط استوکیومتری (φ =۱) جهت سنتز نانو ذرات اکسید های مختلف منگنز استفاده شد. هدف از این سیستم بررسی اثر نوع سوخت بر خواص فیزیکی-شیمیایی اکسیدهای منگنز سنتز شده، بود. شرایط انجام دو واکنش، در جدول (۱) ذکر شده است. با توجه به گراف های شکل (۳)، مشاهده می‌شود که الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی سنتز شده با سوخت اوره (U-1) نشان دهنده‌ی تشکیل غالب فاز Mn_2O_3 (شماره‌ی کارت ICDD ۰۷۳۴-۰۲٤-۰۰) و مقدار ناچیزی از فاز Mn_3O_4 (شماره‌ی کارت ICDD ٤٤٢-۰٤۱-۰۰) در این نمونه می‌باشد. در حالیکه الگوی مربوط به سنتز با سوخت گلایسین (G-1) نشان دهنده‌ی تشکیل غالب فاز Mn_3O_4 و مقدار اندکی از فاز MnO (شماره‌ی کارت ICDD ۰٦۲٦-۰۷٥-۰۱) می‌باشد. تشکیل این ترکیبات با واکنش های نوشته شده در جدول (۱)، که نشان دهنده‌ی تشکیل MnO_2 در شرایط استوکیومتری است تناقض دارد؛ بنابراین میتوان گفت با توجه به اینکه تجزیه‌ی نیترات منگنز از دماهای پایین امکان پذیر است؛ لذا بخشی از نیترات در حین فرآیند گرمایش تجزیه شده و در اینصورت مقدار سوخت باقیمانده بیش از مقدار استوکیومتری لازم برای احیای نیترات باقی مانده خواهد بود. این بدان معنی است که شرایط موجود، نسبت به حالت پیش بینی شده احیایی تر بوده و منجر به تشکیل Mn_2O_3، Mn_3O_4 و MnO شده است. علاوه بر این، میتوان گفت که احتمالا دمای احتراق بالا تر از دمای پایداری MnO_2 است و حتی اگر مقادیری از MnO_2 تشکیل شده باشد می‌تواند به Mn_2O_3 و Mn_3O_4 تبدیل شده باشد. همچنین با توجه به بالاتر بودن دمای جوش گلایسین (۲٤۱ °C) نسبت به اوره (۱۳٥ °C)، احتمال تبخیر مقادیر زیادی از اوره حتی تا قبل از شروع احتراق امکان پذیر است؛ بنابراین در الگوی مربوط به نمونه‌ی G-1 حالت های احیایی تری از اکسید های منگنز نسبت به الگوی مربوط به نمونه‌ی U-1 مشاهده می‌شود. علاوه بر این، با توجه به شکل (۱-الف)، بیشتر بودن مقادیر دمای آدیاباتیک بدست آمده در حین سنتز با گلایسین نسبت به اوره، شرایط مناسب برای پایداری اکسید هایی با ظرفیت پایین تر هنگام استفاده از گلایسین بعنوان سوخت فراهم شده است. همچنین، بیشتر بودن شدت پیک های مربوط به هر دو نمونه، نشان دهنده‌ی بلورینگی بالای این دو نمونه است.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده در در شرایط استوکیومتری با استفاده از دو سوخت اوره (U-1) و گلایسین (G-1)

پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در سیستم دوم. در جدول (۱)، شرایط سنتزها، نوشته شده است. همانطور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، در الگوی مربوط به نمونه سنتزشده با سوخت گلایسین در مقدار ۲= ϕ (G-2)، ترکیبی از فاز های MnO و Mn_3O_4 تشکیل شده است. در حالیکه، بر اساس گرافهای ترمودینامیکی شکل (۱-الف)، پیش بینی می‌شود که شرایط G-2، منجر به تشکیل Mn فلزی شود، اما بر اساس نمودار شکل (۲)، دمای پایداری Mn بیش از دمای آدیاباتیک واکنش است؛ لذا امکان تشکیل آن در شرایط سنتز وجود ندارد. اگرچه احتمال تشکیل مقادیری از آن در حین سنتز وجود دارد که قاعدتا در حین فرآیند سنتز و پس از آن با اکسیژن هوا وارد واکنش شده و به اکسید منگنز تبدیل شده است. در نمونه‌های سنتزشده در

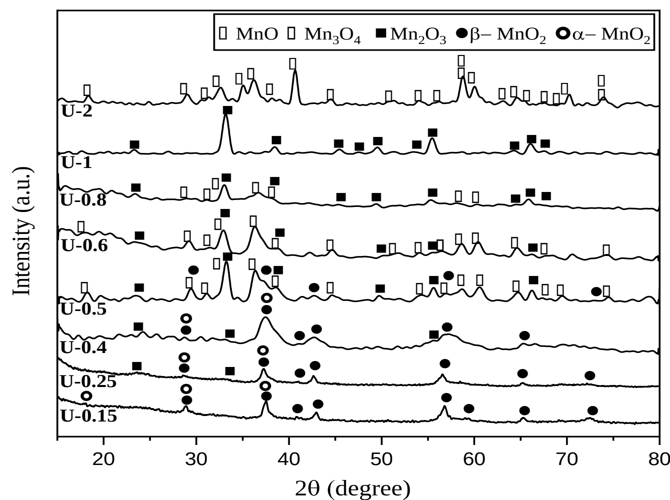
۱= φ و کمتر از ۱ (G-0.15, G-0.25, G-0.5, G-1) مطابق شکل (۱)، انتظار می‌رود که فقط فاز خالص MnO_2 تشکیل شده باشد. اما همانطور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، بطور کلی، فاز Mn_3O_4، فاز غالب تشکیل شده در نمونه‌ی G-1 بوده و فاز Mn_2O_3، به‌عنوان فاز غالب در نمونه های G-0.15، G-0.25 و G-0.5 در نظر گرفته می‌شوند. علت آن می‌تواند به تجزیه‌ی حرارتی نیترات منگنز که منجر به احیایی شدن شرایط سنتز می‌شود، مربوط باشد. علاوه بر این، از آنجاییکه دمای سنتز بیش از دمای پایداری MnO_2 است، شرایط برای تشکیل این اکسید مساعد نبوده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود بطور کلی، با کاهش φ که همراه با کاهش شرایط احیایی و کاهش دمای آدیاباتیک در سیستم است، محصولات از اکسید هایی با ظرفیت پایین مانند MnO و Mn_3O_4 به سمت تشکیل اکسیدی با ظرفیت بالاتر (Mn_2O_3) پیش رفته است. با وجود مقدار کم φ و دمای آدیاباتیک، که شرایط مناسب برای تشکیل MnO_2 در نظر گرفته می‌شوند، هیچگونه پیک مربوط به فاز MnO_2 حتی در شرایط ۰/۱۵ = φ در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. بنابراین، ادامه‌ی فرآیند با استفاده از سوخت اوره انجام گردید.



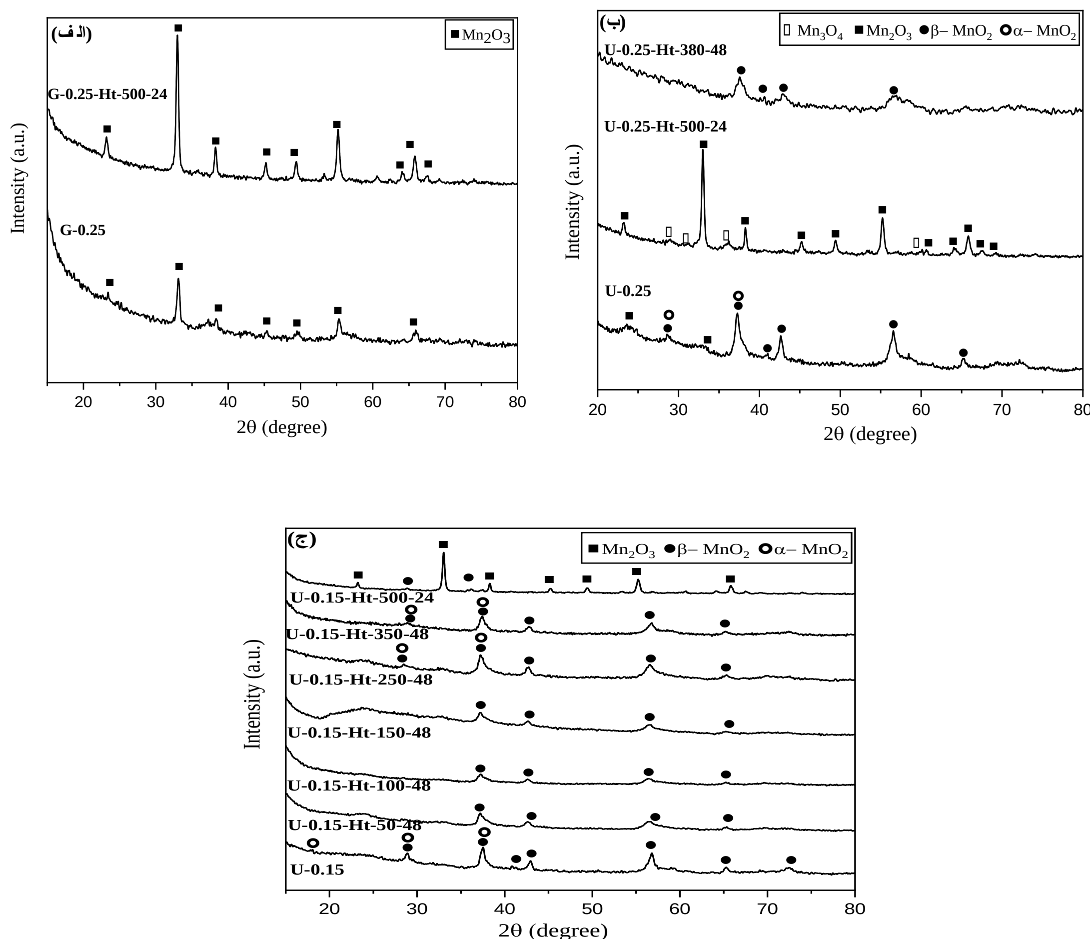
شکل ٤ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با استفاده از سوخت گلایسین در مقادیر ۲ و ۱، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۵= φ (G-0.15, G-0.25, G-0.5, G-1, G-2)

در شکل (۵)، الگوهای XRD مربوط به نمونه های سنتز شده با سوخت اوره (U-0.15, U-0.25, U-0.4, U-0.5, U-0.6, U-0.8, U-1, U-2) در مقادیر متفاوت ϕ (۲و ۱، ۰/۸، ۰/٦، ۰/۵، ۰/٤، ۰/۲۵، ۰/۱۵ = φ) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در الگوی مربوط به نمونه‌ی سنتز شده با ۲= φ (U-2)، منگنز تشکیل نشده است، علت آن دمای کمتر محیط واکنش در طی فرآیند سنتز، نسبت به دمای پایداری Mn است. در این نمونه، غالبا ترکیبی از فاز های MnO و Mn_3O_4 تشکیل شده است. در حالیکه، بر اساس گراف های ترمودینامیکی انتظار است که شرایط U-2، منجر به تشکیل Mn فلزی شود، اما بر اساس نمودار شکل (۲)، دمای پایداری Mn بیش از دمای آدیاباتیک واکنش است. لذا، امکان تشکیل Mn در شرایط سنتز وجود ندارد. در الگوی پراش مربوط به نمونه U-1، همانگونه که مشاهده می‌شود، فاز Mn_2O_3، فاز غالب تشکیل شده است. این نتیجه، با پیش بینی تشکیل فاز MnO_2 در مقادیر ۱= φ و کمتر از ۱، در تناقض است. علت آن، می‌تواند به دلیل تجزیه‌ی نیترات منگنز در طول سنتز باشد، که منجر به افزایش مقدار واقعی نسبت سوخت به اکسید کننده می‌شود و متعاقبا، به احیایی تر شدن شرایط محیط واکنش کمک می‌کند. علاوه بر این، دمای بالای احتراق در اینحالت، مناسب تشکیل فاز MnO_2، که در دماهای کم پایدار است، نیست.

اگرچه، مطابق مطالب گفته شده در بخش محاسبه دمای آدیاباتیک، تشکیل اکسیدهایی با ظرفیت بالاتر مانند MnO_2 و Mn_2O_3، در مقادیر ۱ □ φ انتظار می‌رفت، اما در نمونه های U-0.8 و U-0.6، U-0.5، تشکیل غیرمعمول فاز Mn_3O_4 مشاهده می‌شود. علت، چنین رفتار عجیبی با عدم یکسان بودن شرایط تبخیر اوره در طول افزایش دما و تشکیل ژل، توجیه می‌شود. چنین رفتاری، در نمونه های سنتز شده با سوخت گلایسین، به‌دلیل بیشتر بودن دمای تبخیر این سوخت مشاهده نمی‌شود. همچنین، با توجه به شکل (۵)، گفته می‌شود که با کم کردن مقدار φ از ۰/۵ به ۰/٤، ۰/۲۵ و ۰/۱۵، که هم باعث کاهش دمای آدیاباتیک شده و هم میزان احیایی بودن شرایط محیط را کم کرده، به تدریج اکسید هایی با ظرفیت بالاتر مانند MnO_2 و Mn_2O_3 تشکیل می‌شوند. همانگونه که ملاحظه می‌شود، در نمونه های U-0.15، و U-0.25، دو نوع فاز β-MnO_2 (شماره‌ی کارت ICDD ۰۰–۰۲٤–۰۷۳۵) و α-MnO_2 (شماره‌ی کارت ICDD ۰۰–۰٤٤–۰۱٤۱) تشکیل شده اند، که به‌وضوح پیک های نشان دهنده‌ی فاز α-MnO_2 کمتر هستند.



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با استفاده از سوخت اوره در مقادیر ۲ و ۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۲۵، ۰/۱۵ =φ (U-0.15, U-0.25, U-0.4, U-0.5, U-0.6, U-0.8, U-1, U-2)



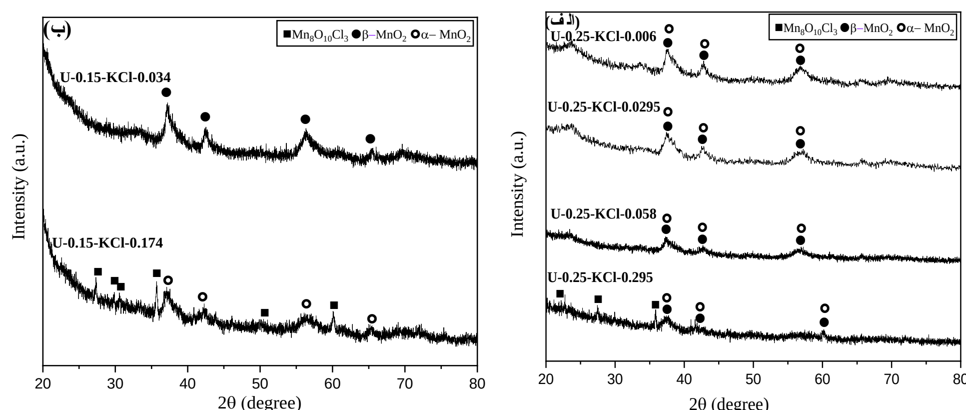
شکل ٦ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به عملیات حرارتی و عدم عملیات حرارتی نمونه های سنتز شده

با گلایسین در شرایط (الف) $\varphi = ۰/۲۵$، و اوره در شرایط (ب) $\varphi = ۰/۲۵$ و (ج) $\varphi = ۰/۱۵$

در شکل (٦)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های عملیات حرارتی شده، نشان داده شده است. اطلاعات مربوط به شرایط عملیات حرارتی در جدول (۲)، بیان شده است. در شکل (الف)، از مقایسه‌ی الگوی مربوط به نمونه های G-0.25 و G-0.25-Ht-500-24 می‌تواند به این نکته پی برده شود که شرایط عملیات حرارتی بر بلورینگی کامل Mn_2O_3 موثر بوده و در اینحالت فقط افزایش شدت پیک ها رخ داده و هیچگونه تغییر فازی صورت نگرفته است. از مقایسه‌ی الگوهای موجود در شکل (ب) می‌توان متوجه شد که شرایط عملیات حرارتی بر بلورینگی فاز های مختلف موثر بوده، بطوریکه در الگوی نمونه‌ی U-0.25-Ht-500-24در مقایسه با نمونه‌ی U-0.25، تغییر حالت از فاز β-MnO_2 به فاز Mn_2O_3 و مقادیر اندکی Mn_3O_4 صورت گرفته است. در حالیکه، با توجه به الگوی نمونه‌ی U-0.25-Ht-380-48 به این نکته پی برده می‌شود، که شرایط عملیات حرارتی فقط منجر به کاهش شدت پیک ها و پهن تر شدن پیک ها شده است. کاهش شدت پیک ها، می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که شرایط عملیات حرارتی، باعث ایجاد تغییر فاز شده است. در شکل (ج) از مقایسه‌ی الگوی مربوط به نمونه‌ی U-0.15 و الگوی مربوط به نمونه های عملیات حرارتی شده می‌توان فهمید که با افزایش دمای عملیات حرارتی از °C ٥٠ تا °C ۳٥۰، تغییر فازی رخ نداده است و تمام الگوهای مربوطه (U-0.15, U-0.15-Ht-50-48, U-0.15-Ht-100-48, U-0.15-Ht-150-48, U-0.15-Ht-250-48, U-0.15-Ht-350-48) تقریبا مشابه یکدیگر هستند. اما در الگوی مربوط به نمونه‌ی U-0.15-Ht-500-24 با افزایش دمای عملیات حرارتی، تغییر فاز رخ داده است. در واقع، می‌توان گفت که با افزایش دمای عملیات حرارتی، به‌تدریج شدت پیک های مربوط به فاز β-MnO_2کم شده و نهایتا در الگوی مربوط به نمونه‌ی U-0.15-Ht-500-24 پیک های مربوط به فاز Mn_2O_3 ظاهر شده اند [16-19].

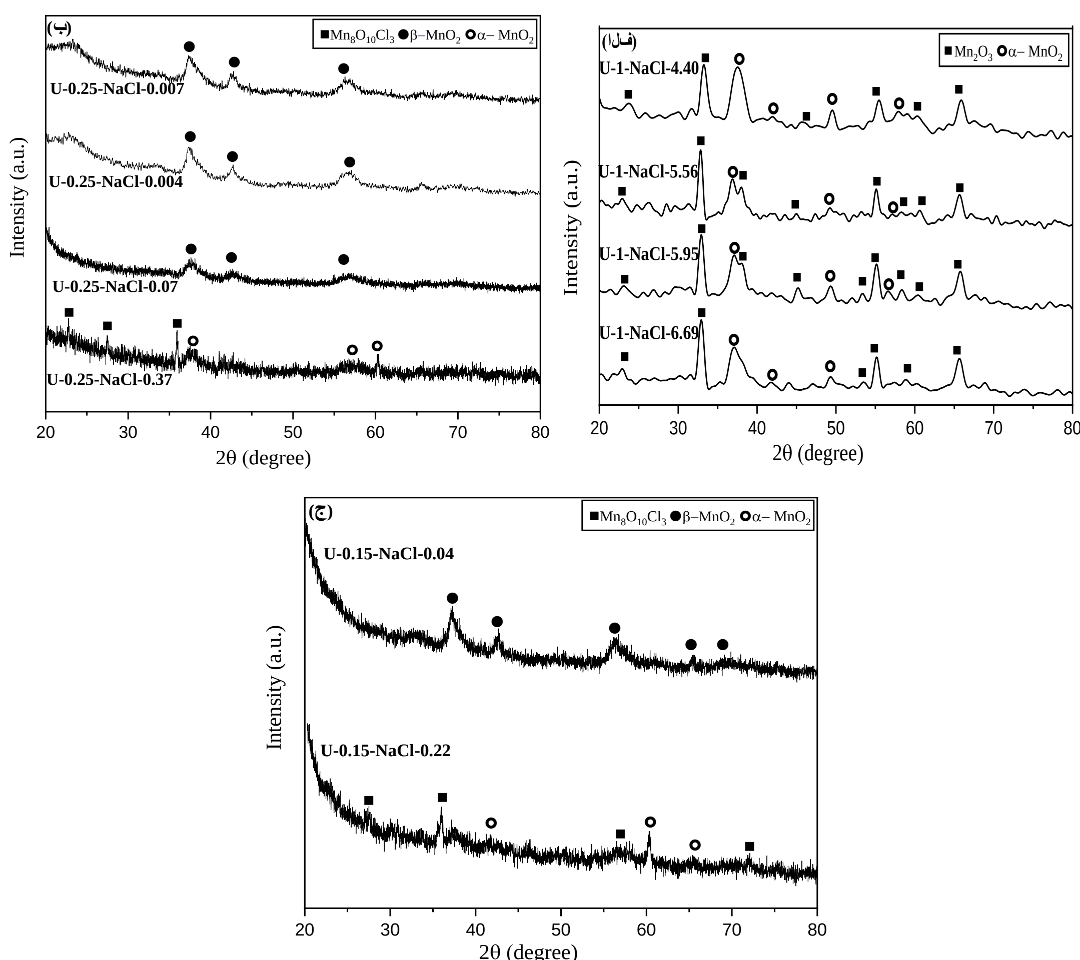
پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در سیستم سوم

جهت بررسی تاثیر نمک به‌عنوان رقیق کننده که بر کاهش دمای آدیاباتیک موثر است، از نمک های NaCl و KCl در مقادیر مختلف φ استفاده شد. علاوه بر این، همانطور که در بخش مقدمه گفته شد، حضور یون های K^+ و Na^+ می‌توانند باعث پایداری شبکه‌ی کریستالی α-MnO_2 شوند. بر این مبنا، تلاش شد تا با افزودن نمک های NaCl و KCl شرایط جوانه زنی فاز α-MnO_2 فراهم شود. شرایط سنتز ها در جدول (۱) ذکر شده است. در شکل (۷)، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده در مقادیر۰/۲٥ و ۰/۱٥ = φ نشان داده شده اند. در شکل (۷–الف)، همانطور که مشاهده می‌شود، در شرایط استفاده از مقادیر کم KCl، (U-0.25-KCl-0.006,U-0.25-KCl-0295,U-0.25-KCl-0.058) فاز های β-MnO_2 و α-MnO_2 بطور همزمان تشکیل شده اند و با افزایش مقدار نمک در نمونه‌ی U-0.25-KCl-0.295، تشکیل ترکیبی از فاز های β-MnO_2، α-MnO_2 و $Mn_8O_{10}Cl_3$ (شماره‌ی کارت ICDD ۰۸۲۱–۰۳۰–۰۰) مشاهده می‌شود. در شکل (۷– ب) و برای مقدار ۰/۱٥ =φ در مقدار کم نمک (U-0.15-KCl-0.035)، فاز β-MnO_2 تشکیل شده است و با افزایش مقدار نمک برای نمونه‌ی U-0.15-KCl-0.174، ترکیبی از فاز های α-MnO_2 و $Mn_8O_{10}Cl_3$، تشکیل شده اند.

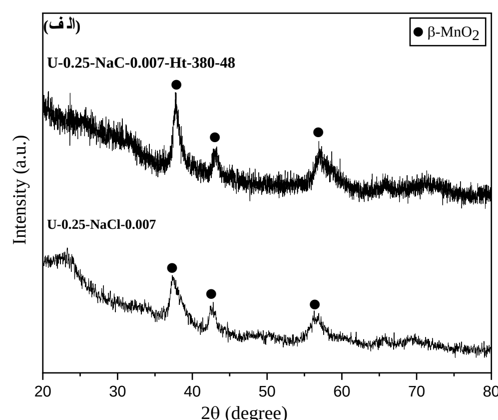


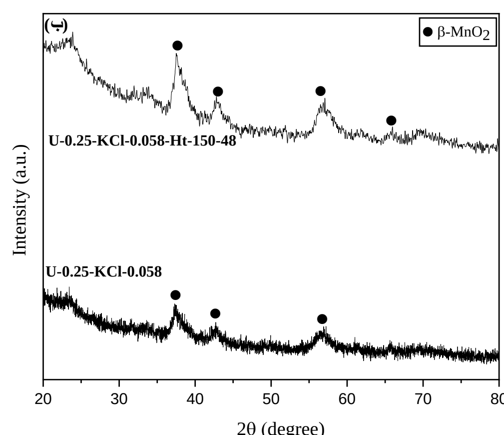
شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با سوخت اوره و افزودن KCl در شرایط (الف) ۰/۲٥ = ϕ، (ب) ۰/۱٥ = ϕ

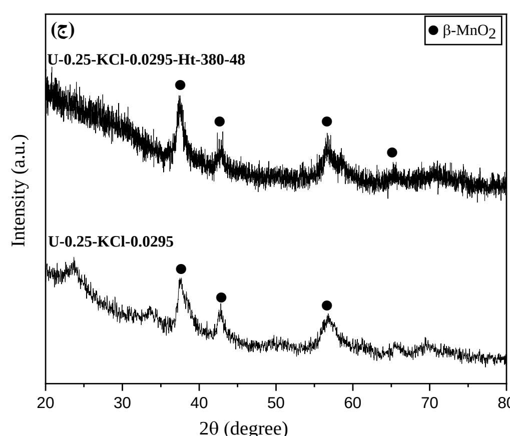
در شکل (۸)، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده به همراه NaCl نشان داده شده است. الگو های پراش شکل (۸– الف)، مربوط به سنتز در شرایط ۱ = φ است. همانطور که مشاهده می‌شود، الگوی مربوط به نمونه های U-1-NaCl-4.40 و U-1-NaCl-6.69 تقریبا مشابه یکدیگر هستند و در هر دو الگو ترکیبی از فاز های Mn_2O_3 و α-MnO_2 (شماره‌ی کارت ICDD ۰۱۴۱–۰۴٤–۰۰) تشکیل شده اند. الگو های مربوط به نمونه های U-1-NaCl-5.56 و U-1-NaCl-5.95 هم مشابه یکدیگر هستند و در اینحالت هم ترکیبی از فاز های Mn_2O_3 و α-MnO_2 تشکیل شده اند. الگوهای پراش موجود در شکل (۸– ب)، مربوط به نمونه های سنتز شده در شرایط ۰/۲۵ =φ است. همانطور که مشاهده می‌شود فاز غالب، در مقادیر کم نمک U-0.25-NaCl-0.07, U-0.25-NaCl-0.004, U-0.25-NaCl-0.007) β-MnO_2 است و با افزایش مقدار نمک (U-0.25-NaCl-0.37) ترکیبی از فاز های α-MnO_2 و $Mn_8O_{10}Cl_3$ تشکیل شده اند. در نهایت در کمترین مقدار φ (شکل ۸– ج) هم در مقدار کم نمک U-0.15-NaCl-0.04)، بطور مشابه، فاز غالب β-MnO_2 تشکیل شده است و با افزایش مقدار نمک برای نمونه‌ی U-0.15-NaCl-0.22، مخلوطی از فاز های α-MnO_2 و $Mn_8O_{10}Cl_3$، تشکیل شده اند.

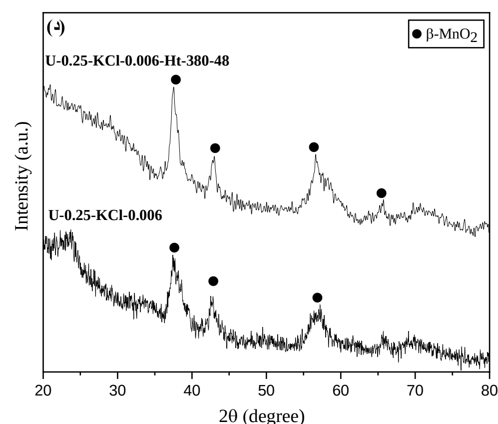


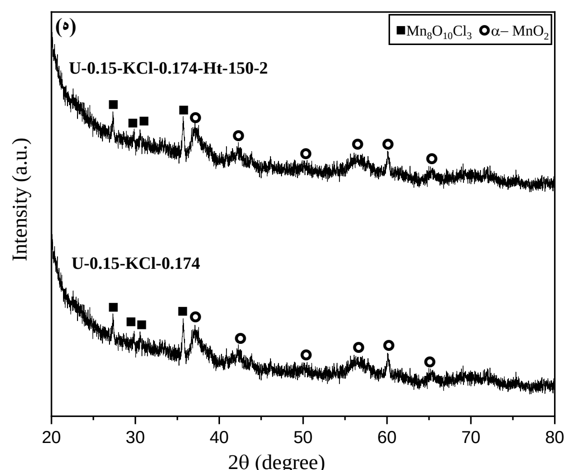
شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده با سوخت اوره و افزودن NaCl در شرایط (الف) ۱ = φ، (ب) ۰٫۲۵ = φ، (ج) ۰٫۱۵ = φ





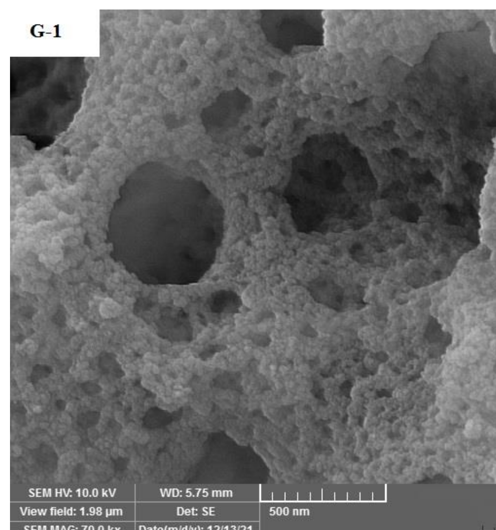




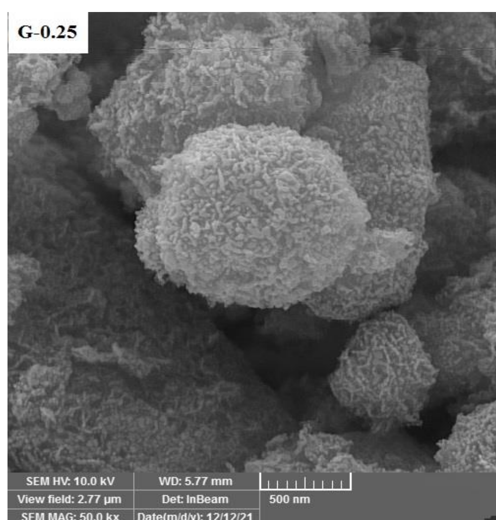


شکل ۹ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به شرایط عملیات حرارتی و عدم عملیات حرارتی نمونه های سنتز شده با اوره در شرایط (الف) افزودن NaCl و φ = ۰/۲۵ و (ب)، (ج) و (د) افزودن KCl در φ = ۰/۲۵، (ه) در φ = ۰/۱۵

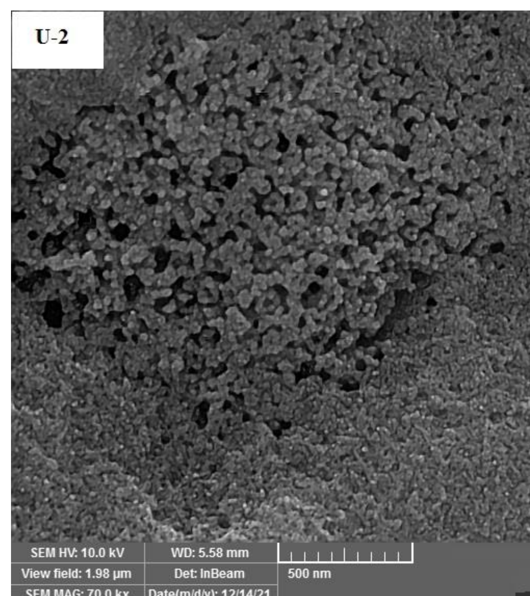
در شکل (۹)، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به برخی از نمونه های سنتز شده با اوره، در شرایط افزودن NaCl و KCl در دو حالت عدم عملیات حرارتی و انجام عملیات حرارتی، نشان داده شده اند. شرایط عملیات حرارتی نمونه ها، در جدول (۲) ذکر شده است. همانطور که در شکل های (الف)، (ج) و (د) مشاهده می‌شود، در شرایط استفاده از مقادیر کم نمک (نمونه های U-0.25-NaCl-0.007, U-0.25-KCl-0.006, U-0.25-KCl-0.0295)، از مقایسه‌ی نمونه ها در شرایط عملیات حرارتی شده و عدم عملیات حرارتی، می‌توان متوجه شد که در هر ۳ نمونه در شرایط یکسان (با توجه به جدول ۲)، عملیات حرارتی باعث افزایش شدت پیک های مربوط به β-MnO_2 شده است، که ناشی از افزایش بلورینگی ساختار می‌باشد. علاوه بر این عملیات حرارتی باعث حذف پیک های ناشناخته شده است. کاهش دمای عملیات حرارتی به ۱۵۰ °C تاثیر چندانی برروی شدت پیک ها نداشته است. همانگونه که در شکل (۹-ه) برای نمونه‌ی U-0.15-KCl-0.174-Ht-150-2 تغییر خاصی مشاهده نمی‌شود. در شکل (ب)، با توجه به شکل دریافته می‌شود که در اینحالت با توجه به زمان بیشتر عملیات حرارتی علیرغم دمای کم انتخاب شده، عملیات حرارتی نمونه‌ی U-0.25-KCl-0.058 باعث افزایش شدت پیک ها شده است.



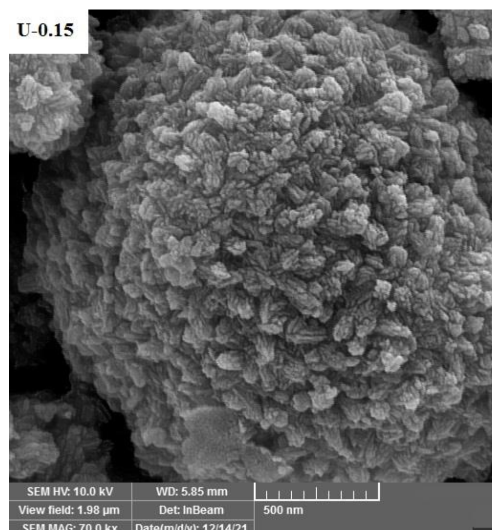
(الف)



(ب)



ج



د

شکل ۱۰ تصاویر آنالیز FESEM گرفته شده از نمونه های سنتز شده با
(الف)- گلایسین در مقادیر ۱ و ۰/۲۵ = φ،
(ب) اوره در مقادیر ۲ و ۰/۱۵ = φ

بررسی نتایج آنالیز FESEM گرفته شده از نمونه های سنتز شده. در شکل (۱۰)، تصاویر FESEM مربوط به برخی از نمونه های سنتز شده نشان داده شده است. در شکل های موجود در قسمت (الف)، تصاویر نمونه‌های G-0.25 وG-1 مشاهده می-شود. نتایج حاصل از XRD نشان دادند که در نمونه‌ی G-0.25، فاز Mn_2O_3 غالب است. می‌توان مشاهده کرد که مورفولوژی ذرات این نمونه، به شکل ذرات کروی شکل هستند. در نمونه‌ی G-1، که با توجه به نتایج XRD، غالبا حاوی Mn_3O_4 است، ذراتی متخلخل و بی شکل تشکیل شده اند. علت تشکیل این مورفولوژی را می‌توان به میزان بیشتر گاز های تشکیل شده در این شرایط، مرتبط دانست. تصاویر مربوط به نمونه‌های U-0.15 و U-2 ، در قسمت (ب) نشان داده شده است. همانطور که در نتایج XRD نشان داده شد، نمونه‌ی U-0.15 حاوی ترکیبی از فاز های α و β-MnO_2 هستند. با توجه به تصویر مربوطه، مورفولوژی ذرات به‌صورت گل کلمی هستند. مورفولوژی مربوط به نمونه‌ی U-2 که حاوی فاز غالب Mn_3O_4 و اندکی فاز MnO است، بصورت متخلخل و بی شکل است. این مورفولوژی با توجه به میزان بیشتر گاز های خروجی در حین فرآیند سنتز، قابل توجیه است.

نتیجه گیری

در این تحقیق، سنتز اکسید های مختلف منگنز بصورت ترکیبی از دو فاز و تک فاز، با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول، انجام شد، که موفقیت در سنتز تک مرحله ای اکسید های منگنز، به‌خصوص MnO_2 از جمله نوآوری‌های کار می‌باشد.

۱-در این تحقیق تاثیر نوع سوخت به‌عنوان یک پارامتر تعیین کننده بررسی شد، که طبق نتایج بدست آمده سوخت اوره به‌عنوان سوخت مناسب تری نسبت به گلایسین، برای سنتز MnO_2 می‌باشد.

۲-تاثیر پارامتر های دمای آدیاباتیک و φ، در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند، که نتایج نشان داد دماهای آدیاباتیک کمتر برای سنتز MnO_2 مناسب تر هستند. بطور کلی، مقادیر φ < ۱ در فرآیند سنتز MnO_2 مناسب هستند. هنگام سنتز با سوخت اوره و در مقادیر ۰/۲۵ و ۰/۱۵ = φ، پیک های مربوط به فاز های α و β-MnO_2 مشاهده شد.

۳- به‌منظور بررسی تاثیر افزودنی، نمک های NaCl و KCl استفاده شدند، که نقش رقیق کنندگی داشته و منجر به کاهش دمای آدیاباتیک می‌شود. نتایج نشان داد که حضور مقادیر نمک در شرایط ۰/۲۵ و ۰/۱۵ = φ منجر به تشکیل فاز های مختلف MnO_2 (α و β) می‌گردد.

مراجع

1. Gleiter, H. "Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure" Acta materialia. Vol. 48, pp. 1-29, (2000).
2. Hellmig RJ, Ferkel H. "Using Nanoscaled Powder as an Additive in Coarse-Grained Powder". *Journal of American Ceramic Society.* Vol. 84, No. 2, pp. 261-66 (2006).
3. Keane M.A. "Chemical and Bio-Ceramics for Catalysis" Journal of Materials Science. Vol. 38, pp. 4661 – 4675, (2003)
4. Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. "Chemical structures and performance of perovskite oxides". *Chemical Reviews*. Vol. 101, No. 7, pp. 1981–2017, (2001).
5. Patil, S. & Dasari, H. P. "Effect of fuel and solvent on soot oxidation activity of ceria nanoparticles synthesized by solution combustion method". *Materials Science for Energy Technologies*. Vol. 2, pp. 485–489 (2019).
6. Lee, J. "Manganese oxides with hierarchical structures derived from coordination polymers and their enhanced catalytic activity at low temperature for selective catalytic reduction of NOx". *Dalton Trans*. Vol. 48, 16395–16401, (2019).
7. Zhu, S., Ho, S. H., Jin, C., Duan, X. & Wang, S. "Nanostructured manganese oxides: Natural/artificial formation and their induced catalysis for wastewater remediation". *Environmental Science: Nano*. Vol. 7, pp. 368–396 (2020).
8. Muya, R. K., Achola, L., Njagi, E. C., Ombaka, O., & Suib, S. L. "Synthesis, Characterization and Applications of Ttansition Metal-Doped Manganese Oxide Catalysts". *Journal of Life Science Informatics Publications*. Vol. 5, No. 2, pp. 16-30, (2019).
9. Muraoka, Atou T. "Preparation of α-MnO2 with an Open Tunnel". J Solid State Chem. Vol. 144, pp. 136-142, (1999).
10. Poyraz, A. S., Huang, J., Pelliccione, C. J., Tong, X., Cheng, S., Wu, L., Zhu, Y., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J., & Takeuchi, E. S. ,"Synthesis of cryptomelane type α-MnO2 ($K:XMn_8O_{16}$) cathode materials with tunable K^+ content: The role of tunnel cation concentration on electrochemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 32, pp. 16914–16928, (2017).
11. Rosa, R., Veronesi, P. & Leonelli, C. "A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol. 71, pp. 2–18, (2013).

12. Mukasyan, A. S. & Dinka, P. "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials". International *Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Vol. 16, pp. 23–35, (2007).
13. Varma, A., Mukasyan, A. S., Deshpande, K. T., Pranda, P. & Erri, P. R. "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials". *Chemical. Reviews*. Vol. 116, No. 23, pp. 14493−14586, (2016).
14. Lan, B., Zheng, X., Cheng, G., Han, J., Li, W., & Sun, M. "The art of balance: Engineering of structure defects and electrical conductivity of a -MnO 2 for oxygen reduction reaction". *Electrochimica Acta*, Vol. 283, pp. 459–466, (2018).
15. Tompsett, D. A. & Islam, M. S. "Electrochemistry of Hollandite α - MnO_2: Li-Ion and Na-Ion Insertion and Li_2O Incorporation". *Chemistry Of Materials*, Vol. 25, No. 12, pp. 2515-2526, (2013).
16. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L. & Kumari, K. "Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnOx compositions in the atmosphere of CO+O2". *Thermochimica Acta*, Vol. 311, pp. 97–103 (1998).
17. Li, W. N., Yuan, J., Gomez-Mower, S., Sithambaram, S. & Suib, S. L. "Synthesis of single crystal manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS) nanostructures with tunable tunnels and shapes". *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 7, pp. 3066–3070 (2006).
18. Jacob, K. T., Kumar, A., Rajitha, G. & Waseda, Y. "Thermodynamic data for Mn_3O_4, Mn_2O_3 and MnO_2". *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 30, pp. 459–472 (2011).
19. Pistoia, G. "Some Restatements on the Nature and Behavior of MnO2 for Li Batteries". *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 129, No. 9, pp. 1861–1865 (1982).